

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 64-009803

(43) Date of publication of application : 13.01.1989

(51) Int.CI. C01B 13/32
A61K 7/42
C01B 25/36
C01G 23/053

(21) Application number : 62-164800

(71) Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22) Date of filing : 30.06.1987

(72) Inventor : KADOKURA HIDEKIMI
SAEGUSA KUNIO

(54) PRODUCTION OF FINELY GRANULATED METALLIC COMPOUND DISPERSED FLAKY METALLIC COMPOUND

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled metallic compound suitable for cosmetic and coating compounds, having excellent ultraviolet screening ability, ductility and malleability, by dispersing an insoluble ultrafine metallic compound into a solution of sol of a metallic compound, applying the dispersion to a smooth face to form a flaky coating film and then releasing.

CONSTITUTION: An insoluble ultrafine metallic compound (e.g. silica or titanium oxide) having preferably 0.005W0.5 μm average particle diameter insoluble in a solvent or dispersion medium constituting a solution or sol of a metallic compound (e.g. titanium chloride or tetraethyl orthosilicate) are dispersed into the solution or sol to produce a stock solution. Then the stock solution is applied to a smooth face to form a coating film, the coating film is dried and made into a flaky state by treatment such as reaction. Then the flaky metallic compound is released from the smooth face to give the aimed finely granulated metallic compound dispersed flaky metallic compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A) 昭64-9803

⑬ Int.Cl.¹

C 01 B 13/32
 A 61 K 7/42
 C 01 B 25/36
 C 01 G 23/053

識別記号

厅内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月13日

7508-4G
 6971-4C
 7508-4G
 7202-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 微粒金属化合物分散薄片状金属化合物の製造方法

⑯ 特願 昭62-164800

⑰ 出願 昭62(1987)6月30日

⑱ 発明者 門倉 秀公 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
 ⑲ 発明者 三枝 邦夫 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
 ⑳ 出願人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
 ㉑ 代理人 弁理士 諸石 光潔 外1名

明細書

1. 発明の名称

微粒金属化合物分散薄片状金属化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属化合物溶液又は金属化合物ゾル（以下母液と称す。）に、それら母液を構成する溶媒又は分散媒に不溶な微粒金属化合物を分散してなる液（以下原液と称す。）を作製し、該原液を平滑面に塗布し、塗膜を形成し、次いで該塗膜を乾燥、反応等の処理により薄片状とし、該薄片状金属化合物を該平滑面より剥離することによる微粒金属化合物分散薄片状金属化合物の製造方法。

(2) 微粒金属化合物の分散量が、母液金属化合物に対して0.1～50体積%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の微粒金属化合物分散薄片状金属化合物の製造方法。

(3) 微粒金属化合物の平均粒子径が0.005μm～0.5μmである事を特徴とする特許請求の範

囲第1項記載の微粒金属化合物分散薄片状金属化合物の製造方法。

(4) 微粒金属化合物が微粒金属酸化物である事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の微粒金属化合物分散薄片状金属化合物の製造方法。

(5) 母液の金属化合物が金属酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の微粒金属化合物分散薄片状金属化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、微粒金属化合物分散薄片状金属化合物の製造方法に関する。

更に詳細には、金属化合物溶液又は金属化合物ゾル（以下母液と称す。）に、それらの溶媒又は分散媒に不溶な微粒金属化合物を分散してなる液（以下原液と称す。）を作製し、該原液を平滑面に塗布し、塗膜を形成し、該塗膜を乾燥、反応等の処理により薄片状金属化合物となし、該薄片状金属化合物を該平滑面より剥離することによる、微粒金属化合物分散薄片状金

属化合物の製造方法に関する。

該微粒金属化合物分散薄片状金属化合物は、紫外線遮蔽効果及び遮蔽力に優れるので特に化粧料原料や各種産業用物質への充填剤等として有用である。

(従来の技術)

紫外線遮蔽剤は、紫外線を散乱或いは吸収して紫外線を遮蔽するもので、サリチル酸、バラアミノ安息香酸、ケイ皮酸及びこれらのエステル類、或いはベンゾフェノン類などの有機物、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物粉末などが用いられており、金属酸化物粉末による光線の遮蔽能は、粉末の粒径／光線波長の比が1／2の所が最大であることが知られている。

このような大きさの金属酸化物粉末の製造方法として、金属の塩化物や硫酸塩にアンモニア水或いは尿素を加えて加水分解し、得られる水酸化物を焼成する方法、チタンのイーブロボキシド、硝酸亜鉛をそれぞれ加水分解して得られ

た $TiO_2 \cdot nH_2O$ と $Zn(OH)_2$ を混練し焼成する方法等（以上「触媒」V.1.19, No.5, 1977, 350~352頁、触媒学会誌）が知られている。

またケイ素とチタンのアルコキシドの混合物を加水分解し、その加水分解生成物を焼成する方法及びその生成物を紫外線遮蔽能を有する化粧品用添加剤とすること（特開昭59-227813号）も知られている。

この他、微細な粒子のものを得る方法として、チタンの塩化物を昇華させ、酸素または水蒸気で酸化分解、加水分解を行なわす方法があり、これによると粒径約 $0.002\mu m \sim 0.05\mu m$ のものが得られる。

酸化亜鉛では、金属亜鉛の蒸気を気相酸化させる方法があり、これによると粒径約 $0.5\mu m \sim 1\mu m$ のものが得られる。

他方、薄片状金属化合物の製造方法としては、チタン化合物を平滑な基体に付けて膜状とし、その基体を溶解又は破碎等して薄片状となす方

法。（特公昭30-4781号公報）

チタンアルコキシド又は、四塩化チタンの有機溶媒溶液を平滑面に塗布後、水蒸気の作用によりできた膜をヒビ割れさせ、薄片を得る方法（米国特許第2,941,895号明細書、同第3,071,482号明細書）

高温の加熱基板に、チタン化合物の有機溶媒溶液を塗布する方法。（特公昭45-6424号公報）

アシルオキシ基を有する金属化合物の液体を平滑面に塗布後、水又は水蒸気の作用によりできた膜を剥離し、薄片を得る方法。（特開昭60-176906号公報）等が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら前述のような方法で得られた酸化亜鉛、酸化鉄、酸化チタンの粉末は、微粒子を用いれば良好な紫外線遮蔽能を発揮するが、微粒子の為に凝集しやすく、化粧料に配合すると、展延性がなく、使用感が悪いとか、ペイント配合時に伸びがない等の問題点を有する。

また、これら微粒金属酸化物は、表面積が大

きく、表面活性が高いので、酸化反応の触媒能を有し、用途によっては、共存する有機物を変質させる問題点を有する。

他方、前述した薄片状金属化合物、就中特開昭60-176906号公報記載の方法によれば微粒金属酸化粉末に比較し展延性、酸化反応性等の化粧料用顔料として著しく改良された性状を提供するが、本発明者らはその後さらに研究を進めた結果薄片状金属化合物中に屈折率の異なる微粒金属化合物を分散せしめる場合には、展延性、酸化反応性のみならず、薄片状金属化合物中に分散存在する微粒金属化合物界面で光が散乱する為か紫外線遮蔽効果が著しく改良される事を見出し本発明を完成するに至った。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明は、金属化合物溶液又は金属化合物ゲル（以下母液と称す。）に、それら母液を構成する溶媒、又は分散媒に不溶な微粒金属化合物を分散してなる液（以下原液と称す。）を作製し、該原液を平滑面に塗布して塗膜を形

成し、次いで該塗膜を乾燥、反応等の処理により薄片状とし、該薄片状金属化合物を該平滑面より剝離することによる微粒金属化合物分散薄片状金属化合物の製造方法を提供するにある。

以下本発明方法を更に詳細に説明する。

本発明の実施に当り、母液としての金属化合物溶液としては、2価以上の金属のアルコキシド、有機酸塩、キレート化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、またはこれらの部分加水分解物等が挙げられる。

該金属化合物の金属として具体的には、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、インジウム、ケイ素、スズ、チタニウム、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タンクステン、鉄、コバルト、ニッケル等があげられる。

金属化合物溶液の金属化合物として具体的には、四塩化ケイ素、四塩化チタニウム、四塩化ジルコニウム等の金属塩化物類、ジエトキシマグネシウム、ジイソプロポキシマグネシウム、ジエトキシ亜鉛、ジイソプロポキシ亜鉛、トリ

タニウム、酢酸チタニウム、プロピオニ酸ジルコニウム等の金属有機酸塩類、モノエチルジイソプロピキシアルミニウム、トリメチルモノエトキシシラン、ジブチルジブトキシチタニウム、モノエチルトリベントキシジルコニウム、モノエチルトリベントキシジルコニウム、モノオクチルトリブトキシスズ、のようなアルキルアルコキシ金属類、モノクロルジエトキシアルミニウム、ジクロルジメトキシシラン、モノブロムトリブトキシチタニウム、トリクロルモノイソプロピキシジルコニウム、ジアイオドジベントキシスズののようなハロゲン化アルコキシ金属類、モノブロムジメチルアルミニウム、ジクロルジメチルシシラン、トリクロルモノブチルシタニウム、ジクロルジエチルジルコニウム、モノクロルトリオクチルスズののようなハロゲン化アルキル金属類、モノブチルジアセトキシアルミニウム、ジメチルジブチリルオキシジラン、トリエチルモノブロビオニルオキシチタニウム、ジブチルジアセトキシジルコニウム、モノオクチル

イソブロボキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム、トリエトキシインジウム、トリオクトキシインジウム、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラエトキシスズ、テラオクトキシスズ、テラエトキシチタニウム、テトライソブロボキシチタニウム、テトラエトキシジルコニウム、テラベントキシジルコニウム、トリエトキシクロム、トリブトキシクロム、ヘキサエトキシモリブデン、ヘキサブトキシモリブデン、ヘキサイソブロボキシタンクステン、ジイソブロボキシ鉄、トリブトキシ鉄、ジブトキシコバルト、ジイソブロボキシコバルト、ジブトキシニッケル等の金属アルコキシド類、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、インジウム、ケイ素、スズ、チタニウム、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タンクステン、鉄、コバルト、ニッケル等のアセチルアセトナートのような金属キレート化物類、酢酸アルミニウム、ギ酸インジウム、酢酸ケイ素、酢酸スズ、ギ酸チ

トリブチリルオキシスズのようなアウキルアシロキシ金属類、モノクロルジアセトキシアルミニウム、ジブロムジブロビオニルオキシシラン、トリクロルものブチリルオキシチタニウム、ジアイオドジアセトキシジルコニウム、ものクロルトリベンタノイルオキシスズのようなハロゲン化アシロキシ金属類、モノエトキジアセトキシアルミニウム、ジブトキシジブチリルオキシシラン、トリブトキシモノアセトキシチタニウム、モノメトキシトリブロビオニルオキシジルコニウム、ジベントキシジアセトキシスズ、のようなアルコキシアシロキシ金属類、水ガラス、リン酸アルミニウム、リン酸ジルコニウム等の無機高分子類及びこれらの混合物又はこれらの縮合物等があげられる。

また、これら金属化合物の縮合物は、金属化合物に水とかカルボン酸を反応させることによって得られる。この時必要に応じて塩酸、硫酸、苛性ソーダ、アンモニア等を触媒として用いてもよい。

縮合物の例としては、トリエトキシアルミニキサン、ポリ(アセトキシープトキシ)、シロキサン、ポリイソブロピキシチタノキサン、ポリ(ブチル-エトキシ)ジルコノキサン、ポリ(オクチル-クロロ)スタノキサン等のポリメタロキサンが挙げられる。

このような金属化合物又はその縮合物は常温で液状又は固体である。使用時には液体でなければならぬので、固体の場合には加熱融解させるとか、適当な溶媒に溶解させて用いる。

又、常温で液体の場合でも適当な温度の調節の為に溶媒に溶解して用いても良い。

使用する溶媒は、金属化合物の種類によって異なるが、水、メタノール、エタノール等のアルコール類、ヘキサン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン等のケトン類及びこれらの混合系が好適に用いられる。

原液中の金属化合物の濃度は金属化合物の種類によっても異なり、特に制限されるものでは

ないが、あまりに希薄になると飛散させる溶媒が多くなり、経済的でない。一方、濃厚ぎると作業性が低下することもあるので、一般的には2~8.0重量%程度で用いられる。

母液としての金属化合物ゾルとしては、適当な分散媒中でゾルとなっているものなら何でも良いが、例えば、金属酸化物、金属水酸化物、金属硫化物、金属塩化物、有機金属のポリマーまたは部分加水分解物等があげられる。

金属化合物の金属としては、2価以上の金属が好ましく、具体的にはマグネシウム、亜鉛、アルミニウム、インジウム、ケイ素、スズ、チタニウム、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タンクステン、鉄、コバルト、ニッケル等があげられる。

金属化合物ゾルの金属化合物としては、具体的には、アルミナ、水酸化アルミニウム、硫化アルミニウム、塩化アルミニウム、オキシ塩化アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢酸ア

ルミニウム、シュウ酸アルミニウム、アルミニウムイソブロボキシドのポリマーのようなアルミニウムアルコキシド類のポリマー、トリエチルアルミニウムのポリマーのようなアルキルアルミニウム類のポリマー等のアルミニウム化合物；シリカ、オキシ塩化ケイ素、酢酸ケイ素、シュウ酸ケイ素、テトラエチルシリケートのポリマーのようなアルコキシラン類のポリマー、ジメチルジクロルシランのポリマーのようなアルキルクロルシラン類のポリマー等のケイ素化合物；チタニア、水酸化チタニウム、硫化チタニウム、オキシ塩化チタニウム、硫酸チタニウム、酢酸チタニウム、シュウ酸チタニウム、チタニウムイソブロボキシドのポリマーのようなチタニウムアルコキシド類のポリマー、チタニウムアセチルアセトナート等のチタニウム化合物；酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、硫化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、シュウ酸ジルコニウム、ジルコニウムイソブロボキシ

ドのポリマーのようなジルコニウムアルコキシド類のポリマー、ジルコニウムアセチルアセトナート等のジルコニウム化合物；酸化スズ、水酸化スズ、硫化スズ、塩化スズ、オキシ塩化スズ、塩基性塩化スズ、硫酸スズ、酢酸スズ、シュウ酸スズ、スズイソブロボキシドのポリマーのようなスズアルコキシド類のポリマー、モノオクチルトリブトキシスズのポリマーのようなアルキルアルコキシスズ類のポリマー等のスズ化合物等が挙げられる。

このような金属化合物は常温で液状又は固体である。使用時には液状ゾルでなければならぬので、水、有機溶媒等の適当な分散媒に分散させる。ゾルのなかでも金属の酸化物、水酸化物及びこれらの中間形態から選ばれたものが、後述のごとく単に分散媒を揮散除去することによりゲル化できるので好ましい。

使用する分散媒は、金属化合物の種類によつて異なるが、水、メタノール、エタノール等のアルコール類、ヘキサン、デカン、シクロヘキ

サン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン等のケトン類及びこれらの混合系が好適に用いられる。

金属化合物ゾルの濃度は金属化合物の種類によっても異なり、特に制限されるものではないが、あまりに希薄すぎると揮散させる分散媒が多くなり、経済的でない。一方、濃厚すぎると作業性が低下することもあるので、一般的には2~50重量%程度で用いられる。

なお、水系市販ゾルとして、例えばシリカゾルでは、E.I.Dupont製のルドックス® HS-40、アルミナゾルでは日産化学工業製の商品名でアルミナゾル100等がある。また有機溶媒分散系としては日産化学工業製の商品名メタノールシリカゾル等が知られている。

これらのゾルの調整法としては、例えばシリカゾルを調整する時には、水ガラスからイオン交換によって作る方法とか、水ガラスを酸で中和する方法とか、水ガラスを電気透析する方法とか、エチルシリケートを加水分解する方法等

としては、2価以上の金属、該金属の金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物、金属塩化物または金属アルコキシドや金属キレート化物や金属有機酸塩のような有機金属化合物の部分加水分解物、金属硫酸塩等が挙げられ、好ましくは2価以上の金属、該金属の金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物が、更に好ましくは金属酸化物が適している。

具体的には、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、インジウム、ケイ素、スズ、チタニウム、ジルコニア、クロム、モリブデン、タンゲスタン、鉄、コバルト、ニッケル等の金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物、四塩化ケイ素、四塩化チタニウム、四塩化ジルコニア等の金属塩化物の加水分解物、ジエトキシマグネシウム、ジイソプロポキシマグネシウム、ジエトキシ亜鉛、ジイソプロポキシ亜鉛、トリイソプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム、トリエトキシインジウム、トリオクトキシインジウム、テトラエトキ

が知られている。又アルミニナゾルを調整する時には、酢酸アルミニウムのような加水分解性の化合物を加熱等の手段により加水分解することによってゾル化する方法等が良く知られている。(新しい工業材料の科学、シリカとアルミナ(コロイド製品)、59頁~127頁、化学便覧応用編(改定3版)、132頁、日本化学会編)。

更に特殊なゾルにしたい場合は上述の文献等に記述されている公知の方法によって調整することも可能である。

またゾルの安定化のために、適当なpH調整剤、たとえば少量の塩酸や、苛性ソーダ等を添加すると、効果がある。

さらにこれら母液中に、塗膜の厚みを均一にするために例えば、ポリオールやエチルセルロースのような高分子物質、ブチルセロソルブやグリセリンのような高沸点有機物、ノニオン系、アニオン系の界面活性剤等を添加することもできる。

他方、該母液に分散せしめる微粒金属化合物

シシラン、テトラブトキシシラン、テトラエトキシスズ、テトラオクトキシスズ、テトラエトキシチタニウム、テトラエトキシジルコニアム、テトラベントキシジルコニアム、トリエトキシクロム、トリブトキシクロム、ヘキサエトキシモリブデン、ヘキサブトキシモリブデン、ヘキサイソプロポキシタンクス、ジイソプロポキシ鉄、トリブトキシ鉄、ジブトキシコバルト、ジイソプロポキシコバルト、ジイソプロポキシニッケル、ジブトキシニッケル等の金属アルコキシドの部分加水分解物、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、インジウム、ケイ素、スズ、チタニウム、ジルコニア、クロム、モリブデン、タンゲスタン、鉄、コバルト、ニッケル等のアセチルアセトナートのような金属キレート化物の部分加水分解物、酢酸アルミニウム、ギ酸インジウム、酢酸ケイ素、酢酸スズ、ギ酸チタニウム、酢酸チタニウム、プロピオノン酸ジルコニアム等の金属有機酸塩の部分加水分解物等の有機金属化合物の部分加水分解物、等が用い

られる。

これら微粒金属化合物として、更に具体的には市販の Ni, Ag, Cu, Al, Au, Fe 等の金属微粉末（例えば真空冶金㈱、三井金属鉱業㈱製）、酸化鉄、シリカ、アルミナ、チタニア微粒子（例えば岡村製油㈱、日本エロジル㈱、住友化学㈱製）等の金属酸化物、炭化ケイ素（例えば昭和電工㈱製）等の金属炭化物、窒化ケイ素（例えば宇部興産㈱製）等の金属窒化物等が挙げられる。

金属水酸化物としては、金属塩の水溶液にアルカリを加える等の公知の操作により容易に得られる水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、水酸化鉄、水酸化アルミニウム等の微粒子が挙げられる。

金属硫酸塩は、金属水酸化物または金属塩の水溶液と硫酸の中和反応によって得られる。

例えば水酸化バリウムの水溶液と硫酸の反応によって得られる硫酸バリウムは極めて微細な粒子である。

の場合は、熱分解、加水分解、酸化分解あるいは縮合を行わしめる処理である。液膜が金属化合物の溶液の場合は、まず溶媒を揮散させながら上記のごとく熱分解、加水分解、酸化分解あるいは縮合を行う処理である。

母液が金属化合物ゾルの場合は、まず分散媒を揮散させてゲル化させる。そして必要なら熱分解、加水分解、酸化分解あるいは縮合を行う処理である。

これらの処理には、加熱を伴う。この加熱は薄膜に気泡が生じない様ゆるやかに行うのが好ましい。

具体的な方法としては、基材自身を予熱してもよく、又基材がロール形状をしている場合は、ロールの内部に熱媒を通してロールを加熱することによっても良い。あるいは、加熱用の区間を設けて、加熱空気、電熱や赤外線のヒーター、高周波等で、直接原液の液膜を加熱してもよい。基材がベルトやフィルムの形状をしている場合は、加熱用の区間の長さを任意に

また前述の金属アルコキシドまたは該金属アルコキシドを有機酸で変性したものの部分加水分解物も本発明の微粒子として用い得る。

例えばテトラエトキシシランのエタノール溶液に水とアンモニアを適量加える事によって単分散の微粒子が得られるし、アルミニウムイソプロポキシドに適量のステアリン酸を加えたもののアルコール溶液をノズル等から空気中に吹き出す事によっても微粒子が得られる。

本発明の実施に際し、母液中への微粒金属化合物の添加混合、分散方法としては、微粒金属化合物が母液に分散する方法を採用する必要があり、具体的な方法としては、超音波、ホモジナイザー、等があげられる。

更に、分散の均一化を図るために、適當な界面活性剤、粘度調整剤等を添加すると好ましい。

このようにして調整された原液を平滑面に塗布して塗膜をつくり、次いで該塗膜を乾燥、反応等の処理（固化処理）により薄片状となす。

この固化処理は、液膜が液状の金属化合物

設定できるので、加熱空気等を用いた効率的な溶媒の除去が行なえる。

加熱する温度は、除去すべき溶媒等の揮発性により一概には言えないが、一般的には常温～250℃程度が適當である。

加水分解、酸化分解あるいは縮合は空気中に存在する水分や酸素程度でも進行するが、必要に応じて水や水蒸気を付加したり、酸やアルカリを促進剤として用いる。

具体的には常温～250℃程度の水蒸気含有ガス（例えば空気等）、酸含有ガス、アンモニア含有ガス、常温～100℃程度の水、酸含有溶媒等に接触させる。これらの水、酸、アルカリ等の（ゲル化剤）の濃度は、用いる金属化合物の種類、目標とする反応速度等によって適宜調整する。

熱分解により固化する化合物としては、金属アルコキシド等があり、加熱により縮合が起きる。加水分解の例は、水と反応して縮合する金属塩化物や金属アルコキシド等があり、酸、

アルカリ等を触媒として添加しても良い。また、酸、アルカリにより固化する場合の例としては、カルボン酸の存在下で縮合をおこすアルキルシリケートのような金属化合物がある。

固化により薄膜は体積が収縮し、膜に微細なひび割れが生じて薄片化する。

基材上にできた薄片状物質の基材よりの剝離方法としては、スクレーバーなどで機械的に搔きとる剝離法、超音波を用いる剝離法、基材が柔軟製のあるときは基材を屈曲させて剝離する方法等があげられる。

以上のようにして製造された微粒金属化合物分散薄片状金属化合物はそのままでも利用できるが、用途に応じて約200～1100℃、好ましくは500～900℃の温度で仮焼され製品とされる。

この仮焼により金属化合物は主に酸化物となる。

このようにして得られた薄片状物質は次いで特定の形状に調整される。

薄片は一般に分布を持つため、本発明において大きさは平均の大きさ、即ち100個の薄片についての（薄片の最長さしわたし径+最短さしわたし径）／2の値の平均値で規定し、厚みも平均の厚み、即ち100個の薄片についての平均値で規定した。

そして、特定の大きさに薄片状物質を調整する方法としては、前記の方法によって得られた薄片状物質を乾式ボールミル、湿式ボールミル、振動ミル、ロールミル、ゼットミル等による粉碎及び／またはジャイロシフター、ハンマースクリーンのような振動ふるい、スパイラル分級器や水力分級器のような湿式分級法、動式または遠心式の風力分級器のような乾式分級法、あるいは浮遊選鉱法等のような分級工程の1つまた2つ以上を組み合わせる方法等の周知の方法

（例えば粉体工学ハンドブック、井伊谷鶴一編集、朝倉書店発行）を採用すればよい。

本発明の薄片状物質の製造にあたって、母液の金属化合物とこれに混合分散せしめる微粒金

該形状は用途により一義的ではないが通常平均の厚み約0.1μm～約20μm、好ましくは0.2μm～2μm、平均の大きさ約1μm～約500μm、好ましくは3μm～100μmである。

薄片の厚みが約0.1μmより薄いと、機械的強度が低く、実用に耐えない。

厚みが約20μmより厚いと後述のアスペクト比が大きくとれず、好ましくない。

薄片の平均の大きさが約1μmより小さいと、薄片の形状を保ちにくく、約500μmを越えると、壊れやすくなる。

また、薄片状物質のアスペクト比

（アスペクト比＝（薄片の平均の大きさ）／（薄片の平均の厚み））

は3以上100以下が好ましい。

アスペクト比が3以下の場合には薄片の形状による良好な展延性等の効果があまりせず、100以上のときには、機械的に壊れやすくなるので好ましくない。

属化合物は、その用途によって選択される。

一般的には、光線の散乱による紫外線遮蔽はマトリクスと分散微粒子の屈折率の差が大きいほど効果がある。

この効果を發揮する最低限度としてマトリクスと該マトリクス中に分散せしめる微粒金属化合物の屈折率の差は少なくとも0.1以上、好ましくは0.3以上が必要である。

0.1以下の場合は光線は充分に散乱せず、紫外線の遮蔽効果もあまりない。

例えば、マトリクスとして、屈折率1.4～1.5の有機高分子やシリカを用いる場合には分散せしめる微粒金属化合物としては屈折率1.76のアルミナや、更に好ましくは2.0の酸化亜鉛や、2.5の酸化チタンを選択すると効果が大きい。

逆にマトリクスとして酸化亜鉛や、酸化チタン等の屈折率の高い物質を用いる場合には、分散せしめる微粒金属化合物は屈折率の低いシリカ、アルミナ等を選択すればよい。

また、微粒金属化合物または薄片状物質として、前述の酸化物、炭化物、窒化物等を含む混合化合物も、その構成比によって任意に屈折率を変化させることができるために有用である。

例えば、重量比でアルミナ／シリカ = 90 / 10 の混合酸化物の屈折率は約 1.7 であり、80 / 20 であれば約 1.65 である。

またチタニア／シリカの混合酸化物の屈折率は重量比 50 / 50 のとき約 1.8 であり、25 / 75 のとき約 1.6 である。

本発明に於いて用いる微粒金属化合物の平均粒径は、約 0.005 μm ~ 約 0.5 μm より好ましくは約 0.008 μm ~ 約 0.1 μm である。

大きさの上限は、これを分散する薄片状物質の厚みによるが、約 0.5 μm より大きいと、これを薄片状物質中に均一に分散することが難しく、また紫外線の波長より大きくなるために、紫外線散乱能が低下する。

他方、約 0.005 μm より小さいと、マトリクスと粒子の差が顕著でなくなる。

1 % ~ 約 30 % の範囲が実用的である。

薄片状物質に対する微粒金属化合物の添加量が多い場合には、微粒金属化合物を構成する金属化合物よりもなる薄片の性質となり、複合効果が顕著でなく又製造が困難となり、他方少ないと場合には、マトリクスの性質とあまりかわらず、例えば紫外線の散乱が不十分となり、好ましくない。

更に有色薄片状物質を目的とする場合には、微粒金属化合物及び／またはマトリクスの薄片状物質、就中、微粒金属化合物として有色微粒金属化合物を用いればよい。

例えば酸化鉄等の赤色顔料を用いると赤色に、緑色 2 号、酸化クロム等では緑色に、酸化モリブデン等では青色に着色可能である。

(発明の効果)

以上詳述した本発明の製造法による薄片状物質は波長 400 nm 以下の紫外線遮蔽能に優れると併に微粒金属酸化物に比較し樹脂やビニカル中への分散性に優れるため、適用において展

マトリクスと微粒金属化合物の組み合わせ方や、その割合はそれぞれの大きさや使用目的によりて異なる。

例えば透明性を重視する紫外線遮蔽の用途には、低屈折率の薄片中に、高屈折率で且つ約 0.1 μm 以下の極微粒の微粒金属化合物をできるだけ少量均一に分散する方が好ましいし、透明性を重視しないときは微粒金属化合物の粒径や配合量の制約はあまりない。

分散粒子の体積分率が 50 % を越えると、分散粒子を構成する物質がマトリクスとなつた薄片の性質となる。

従って、分散粒子構成物質でマトリクスを形成し、マトリクス構成物質で分散粒子を形成する事が可能であれば、その方が製造しやすい場合がある。

一般的には必ずしもこの逆転は可能ではなく、製造上の容易さ等を考慮すれば微粒金属化合物の体積分率は微粒金属化合物を分散せしめる薄片状物質の約 0.1 % ~ 約 50 %、好ましくは約

延性、のび等の優れた使用感を与える、共存する有機物を変質せしめる事がない為、化粧料には勿論のこと塗料、農業用フィルム等への添加剤としても適用可能でありその工業的価値は頗る大なるものである。

(実施例)

以下に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 2

TiCl₄ 1.9 g (0.1 モル) をメタノール 6.4 g (0.2 モル) と反応させた後に水 4.2 g と混合し、この液中に平均粒径 0.012 μm の超微粒子シリカ（日本エアロジル製）を第 1 表に示す割合になるように超音波混合した。

この液に洗浄したスライドガラスを浸漬して、75 cm / 分の速度で引き上げた後、これをエアーバス中で 120 ℃、30 分間乾燥し薄片を得た。

得られた薄片を 300 ℃、5 時間、次いで 7

00℃、2時間焼成し平均の大きさ7μm、平均の厚み0.8μmの微粒シリカを分散含有する薄片状酸化チタンを得た。

得られた薄片状酸化チタンの分光透過率の測定結果を第1図に示す。

また超微粒子シリカを加えないで作成した薄片状酸化チタンを比較例1として、更に超微粒子シリカ各単独を比較例2として分光透過率を測定した。

測定結果を第1図に示す。

尚、分光透過率は試料粉末0.03gを低密度ポリエチレン粉末0.47gと混合し、2本ロール（温度100～160℃）で混練溶融し厚み約50μmのフィルムを作成し、対照フィルムとして試料粉末を含まない低密度ポリエチレンの厚み約50μmのフィルムを作成した後両フィルムについてJIS K 0115に従い分光度計にて測定した。

（ここで、微粒シリカと薄片状酸化チタンの屈折率は1.46と2.5であり、屈折率の差は1.

04である。）

比較例3～5

平均粒子径0.4μmのルチル形酸化チタン（石原産業社製）、平均粒子径0.3μmのアナタース形酸化チタン（堺化学社製）及び平均粒子径0.03μmの微粒子酸化チタン（日本エアロジル）の分光透過率を測定した。

その結果を比較例3～5として第2図に示す。

実施例4、比較例6

テトラエチルオルトリシケートの40重量%エタノール溶液に、該溶液中のSiの2倍モルのギ酸を加えて、70℃で3時間攪拌混合した後に、この液中に平均粒径0.03μmの超微粒子酸化チタン（日本エアロジル製）を液中のシリカに対して30重量%になるように超音波混合した。

次にこの液中に洗浄したスライドガラスを浸漬した。

このガラスを50cm/分で引き上げた後に、エアバス中で90℃、30分間乾燥して、平均

の大きさ100μm、平均の厚み1.7μmの透明且つ表面の平滑な薄片を得た。

これを450℃で30分間焼成して、平均の大きさ60μm、平均の厚み0.9μmの、超微粒酸化チタンを分散含有する薄片状シリカを得た。

更に、これを超音波粉碎して平均の大きさ35μm、平均の厚み0.9μmの、超微粒酸化チタンを分散含有する薄片状シリカを得た。

得られた超微粒酸化チタンを分散含有する薄片状シリカの分光透過率の測定結果を第3図に示す。

また、超微粒酸化チタンを加えないで同様に作成した平均の大きさ35μm、平均の厚み0.9μmの薄片状シリカの分光透過率を比較例6として測定した。

その結果をも第3図に併せて示す。

（尚、超微粒酸化チタンと薄片状シリカの屈折率は2.5と1.46であり屈折率の差は1.04である。）

実施例5

チタニウムテトラエトキシドの40重量%エタノール溶液200gに、27gのプロピオン酸と液中のチタン量（酸化チタン換算）に対して5重量%のアルミナとなる如く平均粒径0.1μmの微粒アルミナ（住友化学製）1.4gを加えて、70℃で3時間攪拌混合した後、この液中に洗浄したスライドガラスを浸漬した。

このガラスを50cm/分で引き上げた後に、エアバス中で90℃、30分間乾燥後450℃で30分間焼成して、平均の大きさ20μm、平均の厚み0.8μmの、微粒アルミナを分散含有する薄片状酸化チタンを得た。

これを更に超音波粉碎して水籠し、平均の大きさを10μmとした。

得られた薄片状酸化チタンの分光透過率の測定結果を第3図に示す。

またアルミナを加えないで同様に作成した薄片状酸化チタンの分光透過率は比較例1と同じであった。

(尚、微粒アルミナと薄片状チタンの屈折率は1.76と2.5であり屈折率の差は0.74である。)

実施例6、比較例7

リンが7重量%、Al/Pのモル比が3の第一リン酸アルミニウム水溶液にリン酸アルミニウムに対し5重量%となる如く平均粒径0.03μmの微粒子酸化チタンを超音波混合した。

次いで洗浄したスライドガラスを溶液中に浸漬した後このガラスを50cm/分で引き上げた後に、エアバス中で90℃、30分間乾燥し、スクレーパーで搔き取って薄片化した。

このようにして得られた微粒子酸化チタン分散薄片状リン酸アルミニウムは平均の大きさ20μ、厚さ2μであった。

得られた薄片状リン酸アルミニウムの300nm及び500nmの分光透過率の測定結果を第2表に示す。

また、酸化チタンを加えないで同様に作成した薄片状リン酸アルミニウムの300nm及び

500nmの分光透過率を比較例7として第2表に併せて示す。

実施例7

チタニウムテトラエトキシドの40重量%エタノール溶液200gに、27gのプロピオン酸と平均粒径0.03μmの微粒酸化亜鉛2.8gを加えて、70℃で3時間攪拌混合した後に、この液中に洗浄したスライドガラスを浸漬した。

このガラスを50cm/分で引き上げた後に、エアバス中で90℃、30分間乾燥後450℃で30分間焼成して、平均の大きさ15μm、平均の厚み0.8μmの微粒酸化亜鉛分散薄片状酸化チタンを得た。これを更に超音波粉碎して水籠し、平均の大きさを10μmとした。

この300nm及び500nmの分光透過率を第2表に示す。

実施例8、比較例8、9

チタニウムテトラエトキシドの40重量%エタノール溶液200gに、27gのプロピオン酸を加えたものと、テトラエチルオルトリケ

ートの40重量%エタノール溶液に該溶液中Siの2倍モルのギ酸を加えたものを、容積比でTiO₂/SiO₂=75/25(実施例10)、TiO₂/SiO₂=50/50(比較例8、9)となるように混合し、70℃で三時間攪拌混合した後に、この液中に平均粒径0.1μmの微粒アルミナ(住友化学製)1.4gを表2に示す割合になるように加えて超音波混合した。

次にこの液中に洗浄したスライドガラスを浸漬した。このガラスを75cm/分で引き上げた後に、エアバス中で90℃、30分間乾燥して、平均の大きさ100μm、平均の厚み1.7μmの透明且つ表面の平滑な薄片を得た。

これを450℃で30分間焼成して、平均の大きさ60μm、平均の厚み0.9μmの、酸化チタン分散薄片状チニアーシリカを得た。更に、これを超音波粉碎して平均の大きさ10μm、平均の厚み0.9μmの、酸化チタン分散薄片状チニアーシリカを得た。

これらの300nm及び500nmの分光透

過率を第2表に示す。

実施例9、比較例10~12

実施例2で作成した微粒シリカを分散含有する薄片状酸化チタンを用いて、パウダーファンデーションを調製した。

また比較のため比較例1の薄片状酸化チタン、平均粒径0.4μmの市販ルチル形粉末状酸化チタン(石原産業社製)、平均粒径0.03μmの市販微粒酸化チタン(日本エロジル社製)を配合したパウダーファンデーションを調製した。

このようにして得られた実施例9及び比較例10~12の製品について安定性、紫外線遮蔽効果及び官能評価を実施した。

その結果を第3表に示す。

実施例10、比較例13

実施例2で作成した微粒シリカを含有する薄片状酸化チタンを用いて、プレスドパウダーを調整した。

また、比較のため、タルクを主配合としたプレスドパウダーを調整した。

このようにして得られた実施例10及び比較例13の製品について安定性、紫外線遮蔽効果及び官能評価を実施した。その結果を第4表に示す。

尚、測定法は以下の方法により求めた。

安定性：化粧料を温度調節のない室内に1年間保存して変質を調べた。

紫外線遮蔽効果：(SPF値)日焼け止め指数
化粧料を皮膚へ均一に 2 mg/cm^2
または $2 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ 塗布した部分、
並びに未塗布部を東光電気製医療用
紫外線照射装置(M-D M R - 1型：
光源東芝蛍光灯FL20S・E-30
($\lambda_{\max} 305 \text{ nm}$)、FL20S
・BLB ($\lambda_{\max} 352 \text{ nm}$)で
照射、及び東京光学機械製紫外線強度計(UVR-305/365-D型)
で、夫々の最小紅斑生成エネルギーを測定し、塗布部最小紅斑生成エネルギー/未塗布部最小紅斑生成エネルギー

-比で示した。

官能テスト：女性20名に2週間使用させ、最高点を5点とする段階法にて評価した結果の平均点で評価した。

第1表

	薄片状 酸化チタン	微粒シリカ	300nm 透過率
実施例1	9.7重量部	3重量部	3%
実施例2	8.5	1.5	1%
実施例3	7.0	3.0	1.5%
比較例1	1.00	0	1.2%
比較例2	0	1.00	95%

マトリクス	物質	分散粒子			光線透過率		
		屈折率	混合率	大きさ	屈折率	紫外線(300nm)	可視(500nm)
実施例6	シリコン:	1.56	TiO ₂	0.03μ	2.5	15%	75%
比較例7	シリコン:	1.56	-	-	-	60%	90%
実施例7	TiO ₂	2.5	ZnO	0.03μ	10重量%	2.0	7.5%
実施例8	TiO ₂ /SiO ₂	2.0	Al ₂ O ₃	0.1μ	30重量%	1.76	30%
比較例8	TiO ₂ /SiO ₂	1.8	Al ₂ O ₃	0.1μ	30重量%	1.76	40%
比較例9	TiO ₂ /SiO ₂	1.8	-	-	-	45%	90%

第2表

第3表 パウダーファンデーション

組成(重量%)	実施例9	比較例10	比較例11	比較例12
微粒子分散薄片状酸化チタン	5.5	0	0	0
薄片状酸化チタン	0	5.5	0	0
粉末状酸化チタン	0	0	3.0	2.0
微粒酸化チタン	0	0	0	3.0
タルク	0	0	2.5	3.0
セリサイト	2.5	2.5	2.5	3.0
黄酸化鉄	6	6	6	6
べんがら	2	2	2	2
流動バラフィン	2	2	2	2
ラノリン	4	4	4	4
スクワラン	2	2	2	2
その他	4	4	4	4
香料	0.2	0.2	0.2	0.2

(パウダーファンデーションの製法)
酸化チタン、タルク、セリサイト、黄酸化鉄、べんがら等の粉体をリボンブレンダーで30分間混合後、流動バラフィン、ラノリン、スクワラン、他のものとヘンシエルミキサーにて6分間混合し、更に香料を加えてから2分間混合し適宜分け後打型してパウダーファンデーションを得た。

官能テスト	伸び つき 光沢 感	4.6	4.6	1.5	2.2
		4.5	4.5	4.0	3.8
		4.7	4.7	2.7	3.6
		4.8	4.7	2.1	4.0

安定性	変質せず	変質せず	変質せず	変質した
SPF値	1.0	5	8	1.0

第4表 プレスドパウダー

組成(重量%)	実施例10	比較例13
べんがら	0.4	0.4
黄鉄酸化物	0.2	0.2
黒鉄酸化物	0.1	0.1
セリサイト	22.1	22.1
タルク	30.0	70.0
低光沢薄片状酸化チタン	40.0	0.0
ステアリン酸亜鉛	3.0	3.0
スクワラン	2.0	2.0
メチルフェニルポリシロキサン	2.0	2.0
酸化防止剤	微量	微量
防腐剤	微量	微量
香料	0.2	0.2

(プレスドパウダーの製法)
部料類をブレンダーで混合し、これに残りの原料を
加え混合した後、調色し、香料を噴霧し、更に混合す
る。
次に、この混合物を圧縮成形してプレスドパウダー
を得た。

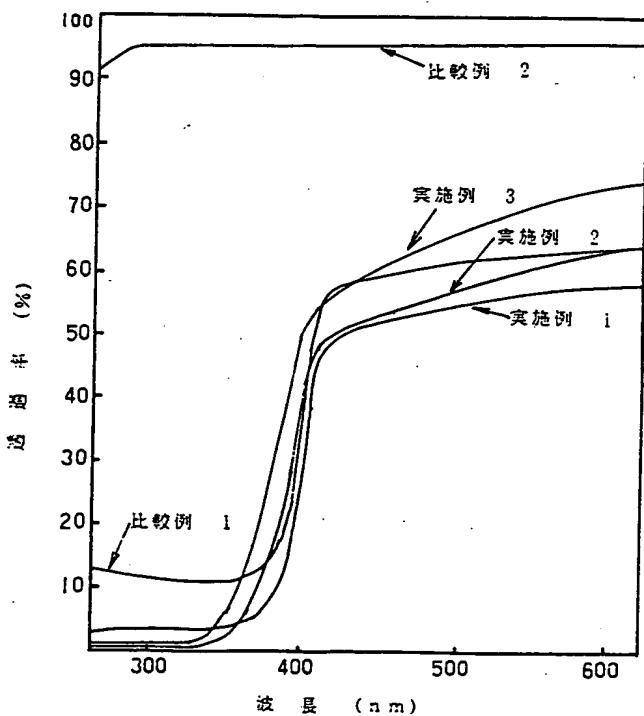
評価法	伸び つさ 光沢 なめらかさ・しっとり感	4.8 5.0 4.5 4.5	4.8 3.5 4.0 3.8
安定性	変質せず	変質せず	変質せず
S P F 値	8	1	1

4. 図面の簡単な説明

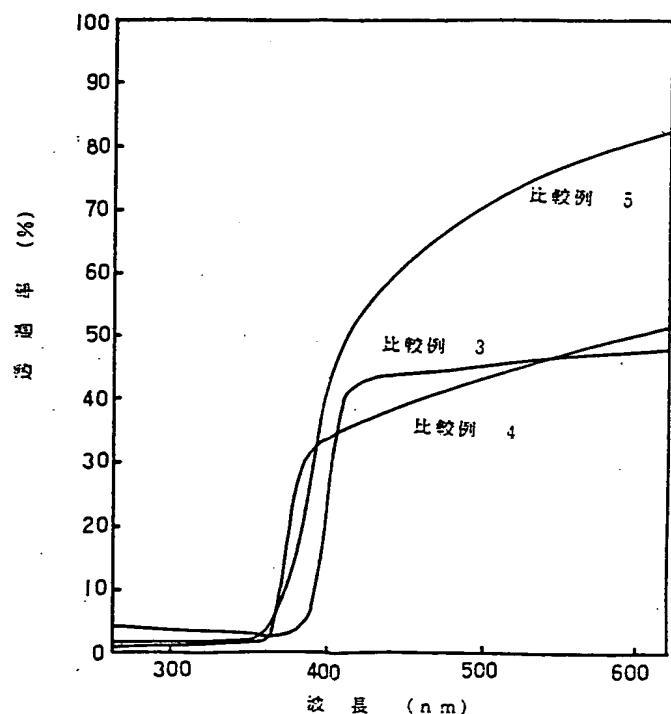
第1図～第3図は本発明の薄片状物質及び市販の金属酸化物粉末等の300nm～600nmにおける分光透過率を示したものである。



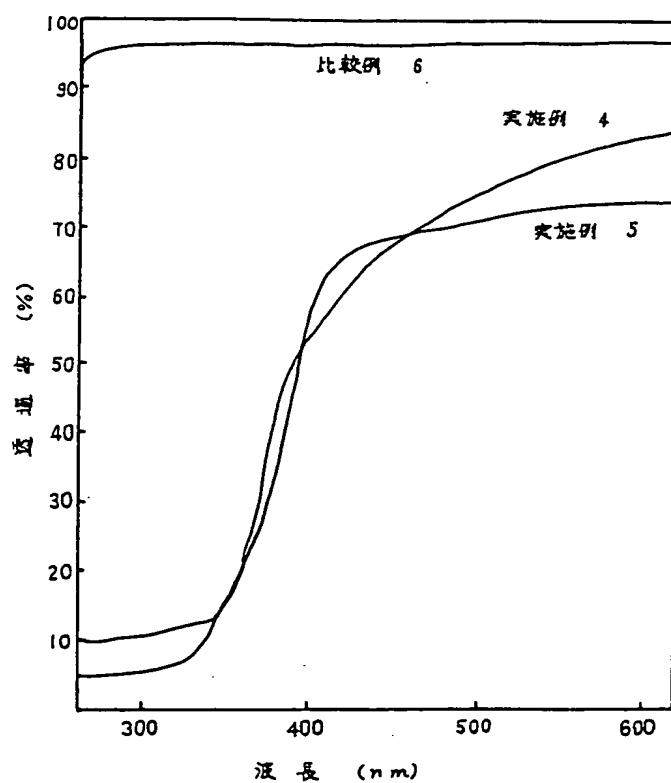
第1図



第2図



第3図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.